

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-098994

(43)Date of publication of application : 11.04.1990

(51)Int.Cl.

H05K 3/46
// H05K 3/00
H05K 3/24
H05K 3/38

(21)Application number : 83-252398

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1988

(72)Inventor : ITO SOTARO

(54) FORMATION OF CONDUCTOR LAYER ON POLYIMIDE INSULATION LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion with copper sputtering formed through sputtering process to a polyimide resin by sputtering chromium in advance on a polyimide insulation layer to form a chromium layer of 0.01 to 5 μ m and then by sputtering copper to a thickness of 0.1 to 20 μ m.

CONSTITUTION: When a conductor layer consisting of metal copper is formed on a polyimide insulation layer through sputtering process, chromium is sputtered in advance on the polyimide insulation layer to form a chromium layer of 0.01 to 5 μ m, and then copper is sputtered to a thickness of 0.1 to 20 μ m. That is, after a chromium layer is formed through sputtering process on a polyimide insulation layer, copper is sputtered to bond a conductor layer consisting of metal copper extremely firmly.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

② 公開特許公報(A) 平2-98994

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月11日

H 05 K 3/46
// H 05 K 3/00
3/24
3/38

C 7039-5E
Z 6921-5E
Z 6736-5E
C 6835-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全2頁)

⑭ 発明の名称 ポリイミド絶縁層上への導体層形成方法

⑮ 特 願 昭63-252398

⑯ 出 願 昭63(1988)10月6日

⑰ 発 明 者 伊 藤 家 太 郎 岐阜県大垣市河岡町3丁目200番地 イビデン株式会社内

⑱ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミド絶縁層上への導体層形成方法

2. 特許請求の範囲

1) ポリイミド絶縁層上へ銅をスパッタリングして導体層を形成する方法において、ポリイミド絶縁層上へあらかじめクロムをスパッタリングして0.01-5μmのクロム層を形成した後、銅を0.1-20μmの厚さにスパッタリングすることを特徴とするポリイミド絶縁層上への導体層形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリイミド絶縁層上に全図柄からなる導体層を形成する方法に関し、特に本発明は、ポリイミド絶縁層上にスパッタリング法により全図柄からなる導体層を形成する方法に関する。

(従来の技術)

近年、コンピューターをはじめとする電子機器の小型化・高密度実装化の進展に伴いプリント配

線板の高密度化が進められており、導体回路が2層以上積層された多層プリント配線板が実用化されている。

かかる多層プリント配線板は、絶縁層を介して導体回路が多層に積層されている。

前記導体回路の形成方法としては、種々の方法が知られているが、特にファインパターンの形成に適した導体回路の形成方法としては、例えば、アディティブ法やスパッタリング法などが知られており、このうち特にスパッタリング法は、高精度のファインパターンを比較的容易に形成できる特性を有している。

(発明が解決しようとする課題点)

しかしながら、スパッタリング法により形成される導体層は絶縁層との接着強度が低い欠点を有しており、特に、ポリイミド樹脂からなる絶縁層上にスパッタリング法によって形成される全図柄は接着強度が弱く、強いピール強度が要求される最外面の導体層の形成方法としてスパッタリング法を用いることは困難であった。

本発明は、上記したポリイミド絶縁層とスパッタリング法によって形成される銅スパッタリング層との接着強度が低い欠点を解消し、特に導体回路形成方法としてのスパッタリング法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリイミド絶縁層上に金膜からなる導体層を形成するに際し、ポリイミド絶縁層上へあらかじめクロムをスパッタリングした後、銅をスパッタリングすれば、ポリイミド絶縁層上に金膜からなる導体層を強固に接着させることが可能であることに想到し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のポリイミド絶縁層上への導体層形成方法は、ポリイミド絶縁層上へ銅をスパッタリングして導体層を形成する方法において、ポリイミド絶縁層上へあらかじめクロムをスパッタリングして0.01~5 μ mのクロム層を形成した後、銅を0.1~20 μ mの厚さにスパッタリングすることを特徴とする。

必要以上に導体層を形成することになり、経済的でないからである。

次に、本発明を実施例により説明する。

実施例1

厚さが10 μ mのポリイミド絶縁層が形成されたセラミック基板のポリイミド絶縁層上にスパッタリング装置(宮田製作所製:CPS-8EP)を用いて、クロムをスパッタリングして0.1 μ mのクロム層を形成した後、銅を3 μ mの厚さにスパッタリングすることにより、導体層を形成した。

前記スパッタリングは、あらかじめポリイミド絶縁層上をアルゴンガス圧:0.2Pa、基板温度:150℃、投入電力:150Wの条件で2分間逆スパッタリングして清浄化した後、アルゴンガス圧:0.7Pa、基板温度:150℃、投入電力:150Wの条件でクロムを8分間スパッタリングして0.1 μ mの厚さのクロム層を形成し、さらに、アルゴンガス圧:0.7Pa、基板温度:150℃、投入電力:4kWの条件で5.0分間銅をスパッタリングして3 μ mの厚さの金膜から

以下、さらに詳細に説明する。

本発明によれば、ポリイミド絶縁層上に金膜からなる導体層を形成するに際し、ポリイミド絶縁層上へあらかじめクロムをスパッタリングした後、銅をスパッタリングすることが必要である。その理由は、ポリイミド絶縁層上にスパッタリング法によってクロム層を形成した後、銅をスパッタリングすることにより、金膜からなる導体層を極めて強固に接着させることができるからである。

本発明によれば、クロム層を0.01~5 μ mの厚さに形成することが必要である。その理由は、クロム層の厚さが0.01 μ mより薄いと実質的に強固な接着強度を得ることが困難であり、一方5 μ mより厚いと必要以上にクロム層を形成することになり、経済的でないからである。

本発明によれば、金膜からなる導体層を0.1~20 μ mの厚さに形成することが必要である。その理由は、導体層の厚さが0.1 μ mより薄いと導体抵抗が高くなり、一方20 μ mより厚いと

なる導体層を形成した。

得られた導体層は、約1kg/cmのピール強度を有しており、最外層の導体層として充分の特性を有していた。

(発明の効果)

以上述べたように、本発明は、ポリイミド絶縁層上へ銅をスパッタリングして導体層を形成する方法において、ポリイミド絶縁層上へあらかじめクロムをスパッタリングして0.01~5 μ mのクロム層を形成した後、銅を0.1~20 μ mの厚さにスパッタリングすることを特徴とするポリイミド絶縁層上への導体層形成方法であって、ポリイミド樹脂とスパッタリング法によって形成される銅スパッタリング層との接着強度が低い欠点を解消することができ、成果上寄与する効果は極めて大きい。

以上

特許出願人

イビジン株式会社

代表者 多賀 潤一郎

Concise statement of relevancy

Japanese Unexamined Patent Publication No.1991-164240 discloses a laminated body prepared, for example, by adding 0.1 mole (19.2g) of trimellitic anhydride, 0.02 mole (3.5g) of 2,4-tolylenediisocyanate (2,4-TDI), and 0.08 mole (21.2g) of toolidinediisocyanate (TODI) to 150g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) to prepare a solution, heating the solution with stirring to 160 °C over 1 hour, then reacting at 160 °C for 5 hours, applying the polyamideimide solution to the electro-deposited copper foil so as to give a coating having a thickness of 30 μ m after being dried, drying the coating to the touch at 100 °C for 5 minutes, winding the laminate on a steel pipe having a diameter of 20 cm with the resin layer side facing outward, and then curing the resin layer at 200 °C for 3 hours.

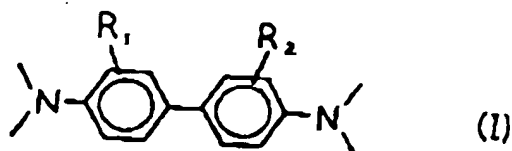
A partial English translation of Japanese Unexamined Patent
Publication No.1991-164240 published on July 16, 1991.

[CLAIMS]

(1) A laminated body comprising:

a film which is mainly composed of a polyimide resin or a polyamideimide resin, wherein an amine residue component of the following formula (I) forming the imide or amide bonding thereof is contained in an amount of at least 60 mol% based on the whole amine residue; and

a metal foil laminated on at least one side of the film:



wherein, R_1 and R_2 are each hydrogen or a C1-C4 alkyl group, and R_1 and R_2 may be the same.

(2) The laminated body according to claim 1, wherein the film contains a low molecular weight epoxy resin, the weight ratio of the polyimide resin or the polyamideimide resin/the low molecular weight epoxy resin being 80/20 to 99/1.

[Detailed Description of the Invention]

<page 218 lower right column line 9 to page 219 upper right column line 2>

In the present invention, other amine residues and carboxylic acid residues constituting the polyimide resin or the polyamideimide resin are not particularly limited. Examples of such material which can be used are listed below in the forms of amines, isocyanates, carboxylic acids, anhydrides and acid chlorides.

The amine components include p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminophenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylsulfone, 4,4'-diaminobenzophenone, 2,2'-bis(4-aminophenyl)propane, 2,4-tolylenediisocyanate, 2,6-tolylenediisocyanate, 4,4'-diphenylmethanediisocyanate, xylenediisocyanate, isophoronediiisocyanate, hexamethylenediisocyanate and the like.

The carboxylic acid components include terephthalic acid, isophthalic acid, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, trimellitic acid, trimellitic anhydride, pyromellitic acid, pyromellitic anhydride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride,

3-chloroformylphthalic anhydride, terephthalic dichloride, isophthalic dichloride, adipic acid, sebacic acid, maleic acid, fumaric acid, dimer acids, stilbene dicarboxylic acid and the like.

In order to prepare the polyimide or polyamideimide resin used in the present invention from these materials, heretofore known methods can be used, and preferred is the decarbonization condensation method using an isocyanate as an amine component.

<page 219 lower left column line 19 to page 220 upper left column line 8>

In the present invention, other methods for laminating the metal foil with the film include, for example, a method which comprises applying a solution of the resin in an organic solvent to another sheet, drying the coating to a moderate degree, and transferring the dried coating to the metal foil.

In order to remove the solvent from the applied solvent-containing resin layer, the resin layer is heated usually to 50°C to 250 °C, preferably to 50°C to 200 °C. It is also possible that, without removing a solvent completely, the laminated body is wound with the resin layer facing outward, and then the laminated body as wound is heated to thereby remove

the solvent. In this case, an inert gas such as a vacuum or nitrogen is preferred as an atmosphere in which the solvent is removed.

In the present invention, the method for laminating the metal foil on both sides of the film includes a method which comprises applying a solution of a resin forming the film to the metal foil, and laminating another metal foil onto the resulting resin layer. Such a lamination is preferably carried out after the application and prior to the removal of the solvent completely. Usually, the lamination is carried out after drying it at 50 to 200 °C, preferably at 80 to 150 °C, for a few minutes. As the lamination method, methods heretofore known can be applied, and a method such as a roller-lamination, a press-lamination or the like can be used. The lamination can be carried out by heating the laminated body in a wound form.

Also, the solvent remaining in the laminated body can be completely removed without generating bubbles in the resin, by curing it at a temperature of 100 to 300 °C, preferably 100 to 200 °C, after the lamination.

<page 220 upper right column line 13 to lower left column line

14>

Example 1

0.1 mole (19.2g) of trimellitic anhydride, 0.02 mole (3.5g) of 2,4-tolylenediisocyanate (2,4-TDI), and 0.08 mole (21.2g) of toolidinediisocyanate (TODI) were added to 150g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), and the solution was heated with stirring to 160 °C over 1 hour, and then reacted at 160 °C for 5 hours. The logarithmic viscosity of the obtained polymer in NMP was 1.81.

Since 0.08 mole of TODI was used relative to 0.02 mole of 2,4-TDI, the amine residue component of the formula (I) in the obtained polymer is approximately 80 mole%.

The polyamideimide solution was cast-applied to the electro-deposited copper foil so as to give a coating having a thickness of 30 μ m after being dried. The coating was dried to the touch at 100 °C for 5 minutes. The laminate was wound on a steel pipe having a diameter of 20 cm with the resin layer side facing outward, and then the resin layer was cured at 200 °C for 3 hours.

The obtained wiring substrate for a flexible printed circuit curled with the resin layer facing inward and had a curvature radius of 1.52cm so that the curling did not affect practical use.

<page 220 lower right column line 4 to page 221 upper left column line 5>

Example 2

0.1 mole of diphenyltetracarboxylic anhydride and 0.1 mole of O-tolidine were added to 180 g of NMP to prepare an aromatic polyamic acid solution. The logarithmic viscosity of the solution was 1.75.

The resin solution were cast-applied on the electro-deposited copper foil so as to give a coating having a thickness of 30 μm after being dried, and the coating was dried to the touch at 100 °C for 5 minutes, and the laminate was wound on a steel pipe having a diameter of 20 cm with the resin layer facing outward, and the resin layer was cured at 250 °C for 1 hour and then at 350 °C for 10 minutes.

In the obtained wiring substrate for a flexible printed circuit, no curling occurred.

Example 3

The same resin solution as prepared in Example 1 was prepared, and the resin solution was cast-applied to the electro-deposited copper foil having a thickness of 35 μm so as to give a coating having a thickness of 15 μm after being dried. The coating was dried to the touch at 100 °C for 5 minutes.

The thus obtained two copper substrates were superposed in such a manner that both of the resin sides were brought into contact with each other, and the resulting laminate was wound on a steel pipe having a diameter of 20 cm, and then the resin layer was cured at 200°C for 2 hours. In the obtained laminate substrate, the resin sides cohered completely, and no occurrence of bubbles etc. after etching was observed.